

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 13 DEC 2004

WIPO

PCT

EPO4 / 12201

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 51 803.7

Anmeldetag: 06. November 2003

Anmelder/Inhaber: Consortium für elektrochemische Industrie
GmbH, 81379 München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von mit
Phosphonsäureester modifizierten
Organosiloxanen

IPC: C 08 G, C 07 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stremme

Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit
5 Phosphonsäureester modifizierten siliciumorganischen Verbindungen durch Reaktion von Phosphonsäureestergruppen enthaltenen Silanen mit reaktiven Siliciumverbindungen.

Mit Phosphonsäureester modifizierte Silicone sind von großem
10 wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Beispielsweise können sie als Gleitmittel auf Metallen und Textilien, flammhemmende Zusätze, Haftvermittler, Zusätze für Kosmetika oder Waschmittel, Entschäumer, Trennmittel, Dämpfungsflüssigkeiten, Flüssigkeiten für Hitzeübertragungen, antistatische Mittel oder für Polituren und Beschichtungen eingesetzt
15 werden.

Mit Phosphor modifizierte Siloxane werden im Allgemeinen durch Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlorpropyl-modifizierten
20 Siloxanen dargestellt, wie beispielsweise in Gallagher et al., J. Polym. Sci. Part A, Vol. 41, 48-59 (2003), beschrieben. Unglücklicherweise werden bei dieser Reaktion lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen benötigt, was zu Umlagerungen im Produkt und damit zu Ausbeuteverlusten sowie ungewünschten Nebenprodukten führt.
25

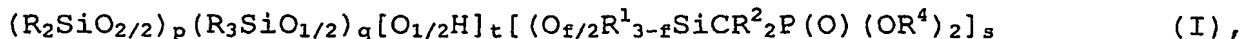
Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlormethyl-modifizierten Siloxanen wie in der Patentschrift US 2,768,193 oder von Gallagher et al. beschrieben, geht deutlich schneller, hat
30 jedoch den Nachteil, dass die so hergestellten Siloxane wegen ihres hohen Siedepunktes nur schwer destillativ gereinigt werden können. Jedoch verläuft auch diese Umsetzung langsam, da die Konzentration der reaktiven Gruppen durch Verdünnung mit

unreaktiven Dimethylsiloxo-Einheiten stark reduziert ist, wodurch Reaktionszeiten im Bereich von mehreren Stunden resultieren.

- 5 Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war es nun, ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen zur Verfügung zu stellen, mit dem ausgehend von kommerziell zugänglichen Chemikalien die mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxane möglichst einfach, mit kurzen Reaktionszeiten und in hohen Ausbeuten her-
- 10 stellbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel

15



worin

- 20 R ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht
- 25 benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCOO-, -S- oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,
- 30 R¹ ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen

jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylen-
 eineinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder
 -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen ei-
 ne oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten
 durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,

R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
 substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,

R⁴ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
 substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder substitu-
 ierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000
 C-Atomen,

R⁵ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen
 substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000,

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000 ,

f die Zahl 1 oder 2 oder 3,

s eine ganze Zahl von mindestens 1 und

t 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1 bedeuten, wobei

p+q eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein Silan der Formel



mit mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel



zur Reaktion gebracht werden,

wobei

R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit $-CN$ oder Halogenatom substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und

m eine ganze Zahl von 1 oder 2 bedeutet,

5

R , R^1 , R^2 , R^4 , p , q , f und s die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Die mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxane der allgemeinen Formel (I) weisen eine Phosphonsäureesterfunktion auf, die über ein C-Atom durch eine Si-C-P-Bindung an ein Siliciumatom der Siliconverbindung gebunden sind.

Die Reste R können gleich oder verschieden, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R weist vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, vorzugsweise unsubstituiert.

Vorzugsweise ist R ein geradkettiger oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkylrest, wobei der Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Vinyl- und Trifluorpropylrest besonders bevorzugt sind.

Die Reste R^1 können gleich oder verschieden, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^1 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{10} -Alkylrest oder Phenylrest, insbesondere verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_3 -Alkylrest, der substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R^1 ein Methylrest oder Ethylrest.

Die Reste R^2 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesät-

tigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^2 ist vorzugsweise ein C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoffatom. Besonders bevorzugt ist R^2 Wasserstoffatom.

- 5 Die Reste R^3 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^3 ist vorzugsweise ein C_1 - C_5 -Alkylrest oder Wasserstoffatom, insbesondere C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoffatom. Besonders bevorzugt ist R^3 ein Methyl- oder Ethylrest.

- 10 Die Reste R^4 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^4 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{12} -Alkyl- oder Arylrest. Besonders bevorzugt ist R^4 ein Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest. R^4 kann gegebenenfalls noch Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoffatom oder Stickstoffatom oder andere funktionelle Gruppen enthalten.

- 20 Die Reste R^5 sind vorzugsweise Wasserstoffatom oder ein unsubstituierter oder substituierter C_1 - C_{10} -Alkylrest.

- 25 Vorzugsweise ist p eine ganze Zahl von 3 bis 1000, insbesondere von 5 bis 500.

Vorzugsweise bedeutet m 1 oder 2, insbesondere 2.

Vorzugsweise ist q 0 oder 2.

- 30 Vorzugsweise ist s eine ganze Zahl von 1 bis 50, insbesondere von 2 bis 10.

Vorzugsweise ist t 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 0, 1 oder 2.

Vorzugsweise ist die Summe $p + q$ eine ganze Zahl von mindestens 2, insbesondere mindestens 3.

5

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Silane der Formel (III) sind $H_3COSi(CH_3)_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$,

$(H_3CO)_2Si(CH_3)CH_2PO(OC_2H_5)_2$, $(H_3CO)_3SiCH_2PO(OC_2H_5)_2$,

$(H_5C_2O)Si(CH_3)_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$, $(H_5C_2O)_2Si(CH_3)CH_2PO(OC_2H_5)_2$,

10

$(H_5C_2O)_3SiCH_2PO(OC_2H_5)_2$, $H_3COSi(CH_3)_2CH_2PO(OCH_3)_2$,

$(H_3CO)_2Si(CH_3)CH_2PO(OCH_3)_2$, $(H_3CO)_3SiCH_2PO(OCH_3)_2$,

$(H_5C_2O)Si(CH_3)_2CH_2PO(OCH_3)_2$, $(H_5C_2O)_2Si(CH_3)CH_2PO(OCH_3)_2$ und

$(H_5C_2O)_3SiCH_2PO(OCH_3)_2$.

15 Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Silanen der Formel (III) um $H_3COSi(CH_3)_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$,

$(H_3CO)_2Si(CH_3)CH_2PO(OC_2H_5)_2$, $(H_3CO)_3SiCH_2PO(OC_2H_5)_2$,

$(H_5C_2O)Si(CH_3)_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$, $(H_5C_2O)_2Si(CH_3)CH_2PO(OC_2H_5)_2$,

$(H_5C_2O)_3SiCH_2PO(OC_2H_5)_2$, wobei $H_3COSi(CH_3)_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$,

20 $(H_3CO)_2Si(CH_3)CH_2PO(OC_2H_5)_2$, $(H_5C_2O)Si(CH_3)_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$ und

$(H_5C_2O)_2Si(CH_3)CH_2PO(OC_2H_5)_2$ besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Silane der Formel (III) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliciumchemie

25 bekannten Verfahren hergestellt werden. So können die eingesetzten Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) einfach und in hohen Ausbeuten durch Umsetzung der entsprechenden Chloralkyl(alkoxy)silane mit Trialkylphosphiten hergestellt werden, wie es beispielsweise in der Patentschrift US 2,7681,93 be-

30 schrieben wird.

Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Siliciumverbindungen der Formel (IV) sind $[(H_3C)_2SiO_{2/2}]_{15}[O_{1/2}H]_2$,

- $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{55}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{150}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{50}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$, $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H}_5\text{C}_6)\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H}_5\text{C}_6)\text{SiO}_{2/2}]_{35}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{SiO}_{2/2}]_{25}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 5 $[(\text{H}_3\text{C})(\text{F}_3\text{H}_4\text{C}_3)\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H}_3\text{C}_2)\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$ und
 $[(\text{H}_3\text{C})(\text{H})\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten
 Siliciumverbindungen der Formel (IV) um $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 10 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{55}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{150}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$, $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{20}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$ und
 $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}_{1/2}][(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{50}[\text{O}_{1/2}\text{H}]$, wobei $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$,
 $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$ und $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}_{2/2}]_{55}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_2$ besonders bevor-
 zugt sind.

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten Siliciumverbindungen der For-
 mel (IV) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der
 Siliciumchemie bekannten Verfahren hergestellt werden.

20

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Siliciumverbindung der
 Formel (III) in Mengen von bevorzugt 0,5 bis 80 Gewichtsteilen,
 besonders bevorzugt von 2 bis 50 Gewichtsteilen, jeweils bezo-
 gen auf 100 Gewichtsteile der Verbindung der allgemeinen Formel
 (IV), eingesetzt.

25

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Silane der allgemei-
 nen Formel (III) mit Siliciumverbindungen der allgemeinen For-
 mel (IV) umgesetzt. Dabei kann die Reaktion unter milden Bedin-
 gungen stattfinden, die eine Reaktion einer Si-OH-Gruppe am Si-
 loxan der allgemeinen Formel (IV) mit dem Silan der allgemeinen
 Formel (III) stattfinden lässt, ohne dass Si-O-Si-Bindungen des
 Siloxans der Formel (IV) gebrochen und ggf. neu geknüpft wer-
 den. Dabei kann vorteilhafterweise z.T. auf die Verwendung spe-

zieller Katalysatoren verzichtet werden. Die erfindungsgemäße Reaktion verläuft jedoch unter Verwendung von Katalysatoren, insbesondere solchen, die nach dem Stand der Technik zur Herstellung von Alkoxy-terminierten Siloxanen oder zur Beschleunigung der Reaktion von Alkoxysilanen, beispielsweise in RTV-1 Massen, verwendet werden, schneller und vollständiger. Es können jedoch auch andere Katalysatoren, wie z.B. Phosphorsäuren oder teilveresterte Phosphorsäuren wie z.B. Isopropylphosphat verwendet werden.

10 Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysator eingesetzt wird, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,0005 bis 10 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt um 0,005 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Verbindung der
15 allgemeinen Formel (IV).

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 200°C, besonders bevorzugt von 30 bis 100°C, durchgeführt.

20 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck von 0,01 bis 2000 hPa, besonders bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Gegebenenfalls können Schutzgase wie z.B. Stickstoff, Edelgase
25 oder Kohlendioxid verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre sollte vorteilhafterweise in den Grenzen von 0 bis 30 Vol.-% gehalten werden. Die Erzeugung explosionsfähiger Gemische sollte aus sicherheitstechnischen Gründen vermieden werden.

30 Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung entstehende Spaltprodukte, wie z.B. Alkohol, können während oder nach der Umsetzung von der Reaktionsmischung auf bekannte Art und Weise entfernt wer-

den, wie beispielsweise destillativ unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl unter Einbeziehung
5 von Lösungsmitteln durchgeführt werden oder aber auch ohne die Verwendung von Lösungsmitteln, wobei die Reaktion ohne zusätzliche Lösungsmittel bevorzugt ist.

10 Falls beim erfindungsgemäßen Verfahren Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um inerte, insbesondere aprotische, Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Heptan oder Decan und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol oder Xylol. Ebenfalls können Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, tert.-Butylmethylether (MTBE) oder Ketone wie Aceton oder 2-Butanon (MEK)
15 verwendet werden. Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es sich besonders bevorzugt um organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 150°C bei 1000
20 hPa.

Die Menge und Art des Lösungsmittels wird bevorzugt so gewählt, dass eine ausreichende Homogenisierung der Reaktionsmischung gewährleistet wird.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wie z.B. unter Stickstoff.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten
30 kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in jeweils dafür geeigneten Reaktoren durchgeführt werden.

5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden je nach Bedingungen cyclische, lineare oder verzweigte Produkte erhalten, die je nach Gehalt an Phosphonsäureestergruppen Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigen. Dabei steigt mit zunehmendem Gehalt an Phosphonsäureestergruppen im Siloxan die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln an. Die Emulgierbarkeit in
10 Wasser ist deutlich erhöht. Bei der Herstellung von Emulsionen können gegebenenfalls zusätzliche Emulgatoren nach dem Stand der Technik verwendet werden, wobei diese entweder ionische oder nicht-ionische Emulgatoren sein können. Die Verbindungen
15 der allgemeinen Formel (I), welche durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, bilden aber auch ohne den Einsatz von zusätzlichen Emulgatoren stabile Emulsionen in Wasser. Dies ist vor allem im Textil- und Kosmetikbereich von Interesse.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte werden in hohen Ausbeuten, bevorzugt größer 90 %, erhalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher mit Phosphonsäure-
25 ester modifizierte Siloxane eingesetzt worden sind, wie z.B. Beschichtungen von z.B. Textilien oder Kunststoffen oder als Additive im Kunststoff- oder Kosmetikbereich.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es einfach
30 in der Durchführung ist und das Reaktionsprodukt keinen weiteren aufwändigen Reinigungsprozesse mehr durchlaufen muss.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass keine weiteren niedermolekularen cyclischen Siloxanverbindungen entstehen, die aufwändig abdestilliert werden müssen.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den Vorteil, dass kurze Reaktionszeiten erreichbar sind und dass die verwendeten Edukte in einer ausreichenden Reinheit zur Verfügung stehen und die Umsetzung zum Endprodukt in Ausbeuten von besonders bevorzugt > 95 % erfolgt und somit keine weiteren Verunreinigungen entfernt werden müssen.

10 In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also
15 bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

20

Herstellung von Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxy-methylsilan (Silan A)

- In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol)
25 Triethylphosphit ($P(OEt)_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden 46,4 g Chlormethyldimethoxymethylsilan (0,3 mol) (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch
30 30 Minuten auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 133°C und einem Vakuum von 12 mbar 58,6 g Diethoxy-phosphorig-

ester-methyl-dimethoxymethylsilan (0,23 mol, GC 98 %, Ausbeute: 76 % d. Th.) abdestilliert.

Herstellung von Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (Silan B)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 124,5 g (0,75 mol) Triethylphosphit (P(OEt)_3 , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 69,3g Chlormethyldimethylmethoxysilan (0,5 mol) (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 Minuten auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 118 - 122°C und einem Vakuum von 11 mbar 100,4 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (0,42 mol, GC 98,2 %, Ausbeute: 83,6 % d. Th.) abdestilliert.

Herstellung von Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (Silan C)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 112,2 g (0,675 mol) Triethylphosphit (P(OEt)_3 , Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 76,8 g Chlormethyltrimethoxysilan (0,45 mol) (käuflich erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 Minuten auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 135 - 138°C und einem Vakuum von 12 mbar 105,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (0,39 mol, GC 97,4 %, Ausbeute: 86,2 % d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 1

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 26,1 g Diethoxy-phosphorigestermethyl-dimethoxymethylsilan (0,10 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan A" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 220 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=1100 g/mol; 0,2 mol) langsam zuge-
tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 239 g Poly-((diethoxy-phosphorigestermethyl)-methylsiloxan-co-dimethylsiloxan) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2500 g/mol.
Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem zwei Polydimethylsiloxan-Ketten über eine Diethoxy-phosphorigestermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden sind.

Beispiel 2

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 48,9 g Diethoxy-phosphorigestermethyl-dimethylmethoxysilan (0,20 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 110 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=1100 g/mol; 0,1 mol) langsam zuge-
tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 153 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestermethyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1500 g/mol.
Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem

an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigestertermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

5 Beispiel 3

10 In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 48,9 g Diethoxy-phosphorigestertermethyl-dimethylmethoxysilan (0,20 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 300 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=3000 g/mol; 0,1 mol) langsam zuge-
15 tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 240 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 343 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestertermethyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 3600 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer,
20 bei dem an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigestertermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

Beispiel 4

25 In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,9 g Diethoxy-phosphorigestertermethyl-dimethylmethoxysilan (0,02 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 108 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=10800 g/mol; 0,01 mol) langsam zuge-
30 tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 300 Minu-

ten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 110 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestermethyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 12300 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigestermethyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

Beispiel 5

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 26,1 g Diethoxy-phosphorigestermethyl-dimethoxymethylsilan (0,10 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 110 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (M=1100 g/mol; 0,1 mol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 121 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigestermethyl-Gruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 10060 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem in einer langen Polydimethylsiloxan-Kette periodisch eine Diethoxy-phosphorigestermethyl)-methylsiloxan-Einheit eingebaut ist.

Beispiel 6

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,9 g Diethoxy-phosphorigestermethyl-dimethylmethoxysilan (0,02 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan B" beschrieben ist, vorge-

legt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% eines teilveresterten Phosphorsäureester mit Polyalkylenoxid-Einheiten (käuflich erhältlich unter der Marke ARLYPON® bei der Fa. Cognis) als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 108 g eines beidseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans ($M=10800$ g/mol; 0,01 mol) langsam zuge-
tropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 300 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 110 g eines Polydimethylsiloxan mit Diethoxy-phosphorigester-methyl-Endgruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 10900 g/mol. Es handelt sich dabei um ein lineares Blockcopolymer, bei dem an den beiden Enden einer Polydimethylsiloxan-Kette je eine Diethoxy-phosphorigester-methyl)-methylsiloxan-Einheit verbunden ist.

Beispiel 7

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 27,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (0,1 mol, GC 98%), dessen Herstellung oben unter "Silan C" beschrieben ist, vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Isopropylphosphat als Katalysator und Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 390 g eines einseitig OH-terminierten Polydimethylsiloxans (hergestellt durch anionische Polymerisation von D3-Cyclen, $M=1300$ g/mol; 0,3 mol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 280 Minuten auf 80°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols im Vakuum erhielt man 308 g eines Polydimethylsiloxan mit einer Diethoxy-phosphorigester-methyl-Gruppen und mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (GPC, Zahlenmittel) von 4200 g/mol. Es handelt sich dabei um ein sternförmiges Blockcopolymer, bei dem an ei-

ner Diethoxy-phosphorigester methyl)-siloxan-Einheit in der Mitte drei Polydimethylsiloxan-Ketten angebunden sind.

Beispiel 8

- 5 Zur Herstellung von Siloxan-Wasser Emulsionen wurden jeweils 30 g eines erfindungsgemäß funktionalisierten bzw. nicht-funktionalisierten Siloxans mit 70 ml Wasser versetzt und mit einem schnelllaufenden Rührer, einem sog. Ultra-Turrax für 30 Sekunden homogenisiert bzw. emulgiert. Man erhielt dabei jeweils
10 milchige Systeme, bei denen die Zeit bis zur Entmischung gemessen wurde. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1:

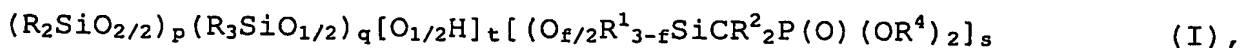
Tabelle 1

Siliconöl	Aussehen	Phasentrennung nach
Beispiel 2	Milchig	> 20 Tage
Bis-OH-terminiert (M = 1100 g/mol)	Milchig	3 Tagen
Beispiel 3	Milchig	5 Tage
Bis-OH-terminiert (M = 3000 g/mol)	Milchig	1 Tag
Beispiel 4	Milchig	3 Tage
Bis-OH-terminiert (M = 10800 g/mol)	Milchig	1 Tag

- 15 Es zeigte sich, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen als Emulsion in Wasser eine deutlich höhere Stabilität aufweisen gegenüber den entsprechenden nicht-funktionellen Siliconölen mit gleichem Molekulargewicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel



worin

R ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCOO-, -S- oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C-gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,

R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,

R⁴ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen,

R^5 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest,

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000,

q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 000 ,

5 f die Zahl 1 oder 2 oder 3,

s eine ganze Zahl von mindestens 1 und

t 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1 bedeuten, wobei

$p+q$ eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

10 dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens ein Silan der Formel



15

mit mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel



20 zur Reaktion gebracht werden,

wobei

R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen-atom substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

25 und

m eine ganze Zahl von 1 oder 2 bedeutet,

R , R^1 , R^2 , R^4 , p , q , f und s die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

30

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe $p + q$ eine ganze Zahl von mindestens 2 ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es in Anwesenheit von Katalysator durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
5 dadurch gekennzeichnet, dass es bei Temperaturen von 0 bis 200°C durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

Zusammenfassung**Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten siliciumorganischen Verbindungen durch Reaktion von mindestens einem Silan der Formel



mit mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel



wobei

- R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogenatom substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und
 m eine ganze Zahl von 1 oder 2 bedeutet,

R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , m , p , q , f und s die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.